



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 100 30 914.3

**Anmeldetag:** 24. Juni 2000

**Anmelder/Inhaber:** ROBERT BOSCH GMBH, Stuttgart/DE

**Bezeichnung:** Optischer Sensor mit partikelhaltiger sensitiver Schicht

**IPC:** G 01 N 21//77

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 27. Juni 2001  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Wallner

19.06.00 Ket/

5

ROBERT BOSCH GMBH, 70442 Stuttgart

10 Optischer Sensor mit partikelhaltiger sensitiver Schicht

Stand der Technik

15 Die Erfindung bezieht sich auf einen optischen Sensor nach der Gattung des Anspruchs 1 und auf dessen Verwendung.

Optische Sensoren zur Bestimmung der Konzentration eines Gases, beispielsweise des Kohlendioxidgehaltes der Luft, werden unter anderem in Brandmeldern eingesetzt. Ihre Funktion beruht darauf, daß eine auf Kohlendioxid sensitive Schicht des Sensors bei Kontakt mit dem zu bestimmenden Gas ihre Farbe reversibel ändert. Diese Farbänderung wird durch einen Detektor erfaßt und bei Überschreitung einer festgelegten  
20 Mindestkonzentration wird ein Alarm ausgelöst.

Derartige Sensoren unterliegen der Anforderung, daß sie auch sehr geringe Gaskonzentrationen noch hinreichend genau detektieren können. Je größer die Schichtdicke der sensitiven Schicht eines Sensors ist, desto höher ist die Lichtabsorption der sensitiven Schicht und desto genauer sind die Meß-  
30 ergebnisse des Sensors. Dies würde eine möglichst große Schichtdicke der sensitiven Schicht nahelegen. Allerdings können die zu bestimmenden Gase in eine sensitive Schicht  
35 nur oberflächlich in genügendem Umfang eindiffundieren, so

daß die Meßgenauigkeit des Sensors durch eine große Schichtdicke allein kaum positiv beeinflußt wird.

Um jedoch trotzdem einen verlängerten Strahlengang innerhalb der sensitiven Schicht eines Sensors zu erzielen, wird in der US-PS 4,557,900 ein optischer Sensor mit einer sensitiven Schicht beschrieben, die hydrophobe Partikel enthält. Diese führen durch Lichtbrechung und -streuung zu einem längeren Strahlengang innerhalb der sensitiven Schicht. Die Partikel sind in eine massive Polymermatrix eingebettet, die das Eindiffundieren der Gase allerdings nach wie vor behindert.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen optischen Sensor zur Bestimmung eines Gases in einem Gasgemisch, insbesondere zur präzisen Bestimmung des Kohlendioxidgehaltes der Luft, bereitzustellen, der die genannten Nachteile des Standes der Technik überwindet.

#### Vorteile der Erfindung

Der erfindungsgemäße optische Sensor gemäß Anspruch 1 hat den Vorteil, daß er die Messung kleinster Gaskonzentrationen mit hoher Genauigkeit ermöglicht. Dies wird erreicht, indem die sensitive Schicht des Sensors lichtdurchlässige Partikel enthält, die durch Lichtbrechung und -streuung zu einer Verlängerung des Strahlengangs innerhalb der Schicht führen. Darüber hinaus ist die sensitive Schicht porös ausgeführt, so daß eine ausreichende Diffusion des zu bestimmenden Gases in die Schicht gewährleistet ist, selbst wenn die Schichtdicke der sensitiven Schicht merklich erhöht wird.

Mit den in den Unteransprüchen aufgeführten Maßnahmen sind vorteilhafte Weiterbildungen des erfindungsgemäßen optischen Sensors möglich.

5 So ist insbesondere eine offenporige Ausführung der sensitiven Schicht von Vorteil, weil so der Zutritt der Gase weiter verbessert wird. Besonders vorteilhaft ist es, wenn als Basismaterial für die sensitive Schicht Polydimethylsiloxan verwendet wird, da dies sehr gute Diffusionseigenschaften  
10 vor allem für Kohlendioxid zeigt.

Zeichnung

15 Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung ist in der Zeichnung dargestellt und in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert. Die Figur zeigt schematisch ein Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen optischen Sensors.

20 Ausführungsbeispiel

Der in der einzigen Figur dargestellte optische Sensor 10 beinhaltet eine Strahlungsquelle 12, die beispielsweise eine  
25 Leuchtdiode ist, und einen Detektor 24, der beispielsweise als Fotodiode ausgestaltet ist. Zwischen Strahlungsquelle 12 und Detektor 24 ist ein lichtdurchlässiges Substrat 14 aus Glas angeordnet. Als Material für das lichtdurchlässige Substrat 14 können auch andere optisch transparente Substanzen  
30 wie beispielsweise Polymethacrylate verwendet werden.

Auf dem Substrat 14 befindet sich eine sensitive Schicht 22, die beim Überschreiten einer Mindestkonzentration des zu bestimmenden Gases reversibel ihre Farbe verändert. Die sensitive  
35 Schicht 22 umfaßt Partikel 16, die für eine von der

Strahlungsquelle 12 ausgesandte Strahlung 13 optisch transparent sind und beispielsweise als Glaskügelchen ausgeführt sind. Diese führen zu einer Brechung bzw. Streuung der einfallenden Strahlung 13, insbesondere wenn die Partikel 16 als Hohlkugeln ausgeführt sind. Die Partikel 16 haben einen Durchmesser von 3 bis 20  $\mu\text{m}$  und weisen auf ihrer Oberfläche ein auf das zu bestimmende Gas sensitives Material 18 auf. Dieses Material enthält eine Polymermatrix, in der sich die für die Sensitivität des Sensors verantwortlichen Verbindungen, wie ein pH-Indikator und eine Base, befinden. In einer bevorzugten Ausführung der sensitiven Schicht 22 besteht diese Matrix aus Polydimethylsiloxan; es eignen sich aber auch andere Silicone oder Polymere wie PVC oder Ethylcellulose.

Bei Verwendung von Polydimethylsiloxan als Matrix zeigt die sensitive Schicht 22 ein sehr gutes Ansprechverhalten auf Kohlendioxid, da die Diffusionsgeschwindigkeit von  $\text{CO}_2$  aufgrund der guten Gasdurchlässigkeit des Polymers sehr hoch ist. Der sonst übliche Zusatz von Weichmachern entfällt.

Die Schichtdicke des auf der Oberfläche der Partikel 16 aufgetragenen sensitiven Materials 18 sollte 20  $\mu\text{m}$  nicht übersteigen, da sonst eine ausreichende Diffusion der zu bestimmenden Gase in die aus dem sensitiven Material 18 bestehende Beschichtung der Partikel 16 nicht mehr gewährleistet ist.

Die sensitive Schicht 22 ist porös ausgeführt, um den Zutritt des Gasgemischs in möglichst alle Bereiche der Schicht zu gewährleisten. Besonders bevorzugt ist eine offenporige Ausführung der sensitiven Schicht 22, d.h., die in den Poren eingeschlossenen Gasräume stehen so miteinander in Kontakt, daß ein nahezu ungehinderter Zutritt der Gasatmosphäre zur sensitiven Schicht 22 gewährleistet ist. Dies wird erreicht,

wenn der Anteil des sensitiven Materials 18 an der sensitiven Schicht 22 25 Vol% nicht übersteigt.

Die Funktion der sensitiven Schicht 22 beruht darauf, daß diese einen pH-Indikator und eine Base beinhaltet. Die Base bewirkt ein basisches Milieu in der sensitiven Schicht 22 und überführt den pH-Indikator in seine deprotonierte Form. Sobald ein saures Gas wie beispielsweise Kohlendioxid in Kontakt mit der sensitiven Schicht 22 kommt, reagiert es mit in der Schicht enthaltenem Wasser und bildet Hydrogencarbonate  $\text{HCO}_3^-$  sowie Hydroniumionen  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Diese Reaktion verändert den pH-Wert der Schicht und führt zu einer Reprotonierung des pH-Indikators, wobei die sensitive Schicht 22 ihre Farbe verändert. Der Farbumschlag wird über eine Absorptions- oder Transmissionsmessung bei Wahl entsprechender Wellenlängenbereiche der Strahlung 13 detektiert.

Gemäß einer zweiten, nicht dargestellten Ausführungsform des Sensors wird die sensitive Schicht 22 nicht auf dem Substrat 14, sondern direkt auf einem Detektor aufgebracht. Dies vereinfacht den Aufbau des optischen Sensors.

Die Erfindung ist nicht auf das beschriebene Ausführungsbeispiel beschränkt, sondern es sind je nach Verwendungszweck neben dem in Figur 1 dargestellten und beschriebenen optischen Sensor weitere Ausführungsformen denkbar. So ist eine Bestimmung verschiedenster saurerer oder auch basisch reagierender Gase denkbar wie beispielsweise  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{NH}_3$  oder Halogenwasserstoffverbindungen. Darüber hinaus ist bei einer entsprechenden Ausgestaltung der sensitiven Schicht 22 auch eine Bestimmung von CO oder HCN möglich.

19.06.00 Ket/

5

ROBERT BOSCH GMBH, 70442 Stuttgart

Optischer Sensor mit partikelhaltiger sensitiver Schicht

10

Ansprüche

15

20

25

30

1. Optischer Gassensor zur Bestimmung eines Gases in einem Gasgemisch, insbesondere zur Bestimmung eines Gasbestandteils der Luft, mit einer Strahlungsquelle und mit einer auf einem Substrat angeordneten sensitiven Schicht, **dadurch gekennzeichnet**, daß die sensitive Schicht (22) porös ist und Partikel (16) enthält, die eine von der Strahlungsquelle (12) ausgehende Strahlung (13) durchlassen und den optischen Weg der Strahlung (13) verlängern.

2. Optischer Gassensor nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Partikel (16) Glas beinhalten.

3. Optischer Gassensor nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Partikel (16) einen Durchmesser von 3 bis 20  $\mu\text{m}$  haben.

4. Optischer Gassensor nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Partikel (16) hohl sind.

5. Optischer Gassensor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Partikel (16) auf

ihrer Oberfläche zumindest teilweise mit einem auf das zu detektierende Gas sensitiven Material (18) überzogen sind.

5 6. Optischer Gassensor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die sensitive Schicht (22) bzw. das sensitive Material (18) Tetraoctylammoniumhydroxid enthält.

10 7. Optischer Gassensor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß das sensitive Material (18) Polydimethylsiloxan enthält.

15 8. Optischer Gassensor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß das sensitive Material (18) weichmacherfrei ist.

20 9. Optischer Gassensor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die sensitive Schicht (22) zwischen den Partikeln (16) Zwischenräume (20) aufweist, die zu 25 Vol% oder weniger das sensitive Material (18) enthalten.

25 10. Optischer Gassensor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die sensitive Schicht (22) eine Schichtdicke von 20 bis 100 µm aufweist.

30 11. Optischer Gassensor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Substrat (14), auf dem sich die sensitive Schicht (22) befindet, ein Detektor ist.

35 12. Verwendung eines Sensors nach einem der Ansprüche 1 bis 11 als sensitives Element zur Bestimmung von CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>, CO, HCN und/oder Halogenwasserstoffverbindungen.



19.06.00 Ket/

5 ROBERT BOSCH GMBH, 70442 Stuttgart

Optischer Sensor mit partikelhaltiger sensitiver Schicht

10

Zusammenfassung

15 Es wird ein optischer Gassensor zur Bestimmung eines Gases  
in einem Gasgemisch, insbesondere zur Bestimmung eines Gas-  
bestandteils der Luft, beschrieben, der eine Strahlungsquel-  
le (12) und eine auf einem Substrat (14) angeordnete sensi-  
tive Schicht (22) aufweist. Die sensitive Schicht (22) des  
20 Sensors ist porös und enthält Partikel (16), die eine von  
der Strahlungsquelle (12) ausgehende Strahlung (13) durch-  
lassen und den optischen Weg der Strahlung (13) verlängern.

Figur

1 / 1

